

450

466

450

SEPARATUM

EXPERIENTIA



REVUE MENSUELLE DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES
MONATSSCHRIFT FÜR DAS GESAMTE GEBIET DER NATURWISSENSCHAFT
RIVISTA MENSILE DI SCIENZE PURE E APPLICATE
MONTHLY JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCE

Editores: P. HUBER, Basel · R. MATTHEY, Lausanne · A. v. MURALT, Bern · L. RUZICKA, Zürich

Redactor: H. MISLIN, Basel · Mainz

Stereospezifische Polymerisationen cyclischer Monomerer
von G. Natta, Milano (Italia)

Vol. XIX · 1963

BIRKHÄUSER VERLAG BASEL (SCHWEIZ)

Stereospezifische Polymerisationen cyclischer Monomerer

Von G. NATTA*

Cyclische Monomere können in zwei Klassen unterteilt werden: diejenigen, bei denen die Verknüpfung der Monomereinheiten durch Öffnung einer Doppelbindung ausserhalb des Ringes, und diejenigen, bei denen die Polymerisationsreaktion direkt über Ringatome erfolgt.

Wir wollen unsere Betrachtungen über cyclische Monomere nur auf reine Polymerisationsreaktionen beschränken und die Prozesse, die über Kondensationen ablaufen, nicht berücksichtigen.

1. Stereospezifische Polymerisationen cyclischer Monomerer bei denen die polymerisierbare Doppelbindung ausserhalb des Ringes liegt

Dies ist der einfachste und bisher am meisten studierte Fall. Der Ring verhält sich hier wie ein Substituent der Vinylgruppe. Das Vorliegen des Ringes bedingt in vielen Fällen nicht nur die Eigenschaften des sterisch regelmässig gebauten Polymeren, sondern kann, je nach der chemischen Natur des Ringes, in erheblicher Weise den Mechanismus der stereospezifischen Polymerisation beeinflussen und die Wahl des die Polymerisation auslösenden und lenkenden Katalysators bestimmen.

Im Fall von Kohlenwasserstoff-Monomeren des Typs $\text{CH}_2=\text{CHR}$, bei denen der durch R wiedergegebene Ring ein Cycloparaffin ist, ist für eine stereospezifische Polymerisation zu isotaktischen Polymeren die Anwendung heterogener Katalysatoren, wie sie für die stereospezifische Polymerisation der α -Olefine zu isotaktischen Polymeren benutzt werden (z. B. TiCl_3 und Al-trialkyl), notwendig. Homogene metallorganische Katalysatoren rufen dagegen im allgemeinen keine Polymerisation hervor¹⁻³. Siehe hierzu die Tabelle I, in der die Polymerisation von Vinylcycloparaffinen mit der von Vinylaromaten verglichen wird.

Wenn die Ringgruppe R reicher an Elektronen ist als die der Cycloparaffine kann die Polymerisation auch mit homogenen metallorganischen Katalysatoren erfolgen.

Im speziellen Fall der Vinylaromaten, bei denen der Ring ein Kohlenwasserstoff oder ein Halogenkohlenwasserstoff ist, verläuft die Polymerisation mit löslichen ionischen Katalysatoren im allgemeinen nicht stereospezifisch. Ein solcher Fall ist der der Polymerisation des Styrols mittels des über einen anionischen

Mechanismus wirkenden Naphthalinnatriums in Tetrahydrofuran⁴. Die π -Elektronen des mit der Vinylgruppe konjugierten Systems erleichtern dabei die Koordinierung des Monomeren an den Katalysator und somit auch die Polymerisation. Diese Koordinierung ist jedoch im allgemeinen unzureichend, um Stereospezifität hervorzurufen, es sei denn, man verwendet, wie KERN gezeigt hat⁵, lösliche metallorganische Katalysatoren wie Li-Alkyle, bei denen der kleine Ionenradius des Metalls eine starke Neigung zur Komplexbildung mit sich bringt. In diesen Fällen erhält man isotaktische Polymere, ebenso wie bei Verwendung der heterogenen Na-Alkyle^{6,7} oder der metallorganischen heterogenen TiCl_3/Al -Alkyl-Mischkatalysatoren^{8,9}.

Die Anwesenheit eines Halogenatoms am aromatischen Ring beeinflusst dabei nicht wesentlich den stereospezifischen Ablauf der Reaktion, doch ist in einigen Fällen der Einbau in ein Kristallgitter dadurch empfindlich gestört, so dass manche Polymere dieser Art trotz isotaktischer Struktur nicht kristallisierbar sind¹⁰.

Die Anwesenheit eines Substituenten am aromatischen Ring beeinflusst auch die Konformation, die die gewendelten Ketten der isotaktischen Polymeren im Kristallgitter annehmen. So haben wir beim Polystyrol¹¹ und beim Poly-*o*-Fluorstyrol¹² ternäre

* Istituto di Chimica Industriale, Politecnico, Milano (Italien).

¹ G. NATTA, D. SIANESI, D. MORERO, I. BASSI und G. CAPORICCIO, Rend. Accad. Naz. Lincei (8) 23, 551 (1960).

² G. NATTA und D. SIANESI, Rend. Accad. Naz. Lincei (8) 26, 418 (1959).

³ C. G. OVERBERGER und J. E. MULVANEY, J. Amer. chem. Soc. 81, 4697 (1959).

⁴ M. SZWARC, M. LEVY und R. MILKOVICH, J. Amer. chem. Soc. 78, 2656 (1956).

⁵ D. BRAUN, W. BETZ und W. KERN, Makromol. Chem. 42, 89 (1961).

⁶ W. KERN, D. BRAUN und M. HERNER, Makromol. Chem. 28, 66 (1958).

⁷ A. A. MORTON und L. D. TAYLOR, J. Polymer Sci. 38, 7 (1959).

⁸ G. NATTA, Atti Accad. Naz. Lincei, Memorie (8) 4, 61 (1955).

⁹ G. NATTA, F. DANUSSO und D. SIANESI, Makromol. Chemie 28, 253 (1958).

¹⁰ G. NATTA und D. SIANESI, Rend. Accad. Naz. Lincei (8) 26, 418 (1959).

¹¹ G. NATTA und P. CORRADINI, Makromol. Chemie 16, 77 (1955).

¹² G. NATTA, P. CORRADINI und I. W. BASSI, Nuovo Cimento (10), Suppl. 15, 83 (1960).

Tabelle I. Polymere von Monomeren der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R einen cyclischen Kohlenwasserstoff oder Halogenkohlenwasserstoff bedeutet

Monomere	Katalysator		Polymere	Literatur
	Zusammensetzung	Phase		
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cyclopropyl}$	$\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$	heterogen	isotaktisch, kristallin	1
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cyclohexyl}$	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$	heterogen	isotaktisch, kristallin	2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cyclohexyl-CH}_3$	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$	heterogen	kristallin	3
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Phenyl}$	Na-Naphthalin	homogen	} ataktisch	4
	Na-Alkyl	heterogen		6
	Li-Alkyl	homogen		5
	«Alfin»-Katalys. $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	heterogen		7
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Phenyl-CH}_3$	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$	heterogen	isotaktisch, kristallin	9
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Phenyl-F}$	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$	heterogen	isotaktisch, kristallin	9
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Phenyl-Cl}$	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$	heterogen	isotaktisch, amorph	9
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Naphthyl}$	$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$	heterogen	isotaktisch, kristallin	9

Wendeln, während bei dem gleichfalls isotaktischen Poly-*p*-Fluorstyrol, beim Poly-*o*-Methylstyrol und beim Poly- α -Vinyl-naphthalin¹³⁻¹⁵ quaternäre Wendeln vorliegen (Figur 1).

Das Studium der Polymerisationsgeschwindigkeit substituierter Styrole hat gezeigt in welcher Weise diese von der Elektronendichte, die die einzelnen Substituenten an der Vinyl-doppelbindung induzieren, beeinflusst wird¹⁶. Wir haben dabei für eine grössere Serie substituierter Styrole eine annähernd lineare Ab-

hängigkeit der relativen Polymerisationsreaktivitäten von der für die Kernsubstituenten charakteristischen Konstanten gemäss dem Hammett-Diagramm¹⁷ gefunden (Tabelle II).

Die Untersuchung der Copolymerisation verschiedener vinylaromatischer Monomere untereinander hat es gestattet einen neuen Typ von Isomorphie, den wir «Isomorphie der Monomereinheiten» genannt haben¹⁸ aufzufinden. Er tritt dann auf, wenn erhebliche Analogien in den Dimensionen der Seitengruppen und in der Kristallstruktur der Homopolymeren vorliegen. Wenn diese Isomorphie auftritt, können die Monomereinheiten der einen Komponente teilweise oder vollständig durch die Monomereinheiten der anderen

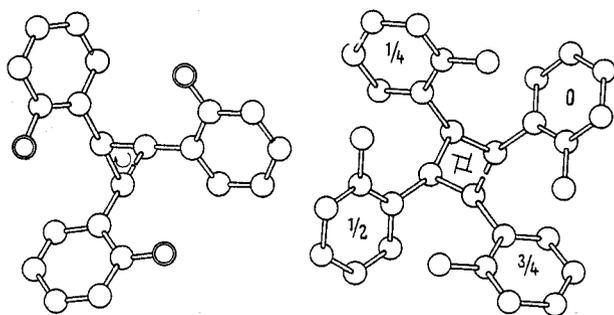


Fig. 1. Modell der ternären Wendel des isotaktischen Poly-*o*-fluorstyrols (links) und der quaternären Wendel des isotaktischen Poly-*o*-methylstyrols (rechts).

¹³ G. NATTA, F. DANUSSO und D. SIANESI, Makromol. Chemie 28, 253 (1958).

¹⁴ P. CORRADINI und P. GANIS, Nuovo Cimento (10), Suppl. 15, 96 (1960).

¹⁵ P. CORRADINI und P. GANIS, Nuovo Cimento (10), Suppl. 15, 104 (1960).

¹⁶ G. NATTA, F. DANUSSO, D. SIANESI und A. MACCHI, Chim. Ind. (Milano) 41, 968 (1959).

¹⁷ L. P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry (McGraw-Hill, New York 1940), p. 184.

¹⁸ G. NATTA, P. CORRADINI, D. SIANESI und D. MORERO, J. Polymer Sci. 51, 527 (1961).

Tabelle II. Relative Reaktivität einiger vinylaromatischer Monomere bei der anionisch-koordinierten Polymerisation

Monomere	Relative Reaktivität	K (l Mol ⁻¹ h ⁻¹)
<i>p</i> -Methoxystyrol	2-2,2	11
<i>p</i> -Methylstyrol	1,20	6,35
<i>p</i> -Äthylstyrol	1,10	5,83
Styrol	1,00	5,30
<i>p</i> -Phenylstyrol	0,73	3,87
<i>p</i> -Fluorstyrol	0,74	3,92
β -Vinylnaphthalin	0,67	3,55
<i>p</i> -Chlorstyrol	0,47	2,50
<i>p</i> -Bromstyrol	0,45	2,40
<i>m</i> -Fluorstyrol	0,50	2,65
<i>m</i> -Chlorstyrol	0,40	2,12

Reaktionsbedingungen: Temperatur 60°C; Mol Al(C₂H₅)₃/Mol TiCl₄ = 3,1; Lösungsmittel Benzol; Effektive Monomerenkonzentration 1,76 Mol l⁻¹; TiCl₄ 0,037 Mol/l.

Komponente ersetzt werden, ohne dass dabei die Kristallinität herabgesetzt oder gar zerstört wird. Es tritt dabei nur eine kontinuierliche Variation der Gitterkonstanten mit der Zusammensetzung auf. Bei normalen Copolymerisationen, wenn die Monomereinheiten nicht isomorph sind, verursacht die Einführung auch kleiner Mengen eines verschiedenartigen Monomeren in eine Polymerenkette eine Herabsetzung der Kristallinität und der Schmelztemperatur des Polymeren und, wenn der Gehalt des zweiten Monomeren 20-25 Mol% übersteigt, tritt im allgemeinen völlige Amorphisierung ein.

Die erste der beiden nächsten Figuren (Figur 2a) zeigt die Variation der Zellkonstanten *a* des isotaktischen Polystyrols wenn in seine Polymerenketten steigende Mengen an Monomereinheiten verschiedener substituierter Styrole eingeführt werden. Die andere Figur (Figur 2b) zeigt, dass im Copolymerensystem Styrol/*p*-Fluorstyrol die an sich verschiedenen Kettenkonformationen der beiden Homopolymeren auch nach Einführung erheblicher Mengen des Fremdomomeren erhalten bleiben (Isodimorphie).

Falls der aromatische Ring des cyclischen Monomeren Heteroatome (wie Sauerstoff oder Stickstoff) enthält, die reich an freien Elektronenpaaren sind, wird die Koordinierung des Monomeren an den Katalysator noch wesentlich mehr erleichtert. In solchen Fällen ist nicht nur eine Polymerisation in homogener Phase möglich, sondern sie kann mit bestimmten Katalysatoren auch stereospezifisch ablaufen (Tabelle III).

Die chemische Natur dieser Gruppen und ihre Stellung relativ zur Vinylgruppe bestimmen nicht nur deren Neigung zur Polymerisation, sondern auch den Polymerisationsmechanismus und damit den zu verwendenden Katalysator (kationisch oder anionisch). Ist z.B. das Heteroatom ein ätherartig gebundener Sauerstoff (Methoxystyrole¹⁹), so verläuft die stereo-

spezifische Polymerisation mit homogenen Katalysatoren nach kationischem Mechanismus. Dies gilt insbesondere für die Polymerisation des *o*-Methoxystyrols mit Katalysatoren von der Art des AlCl₂C₂H₅ bei tiefer Temperatur. Das Poly-*o*-Methoxystyrol ist dabei nicht kristallisierbar, doch lässt sich durch Hydrierung des Polymeren zu Poly-*o*-Methoxyvinylcyclohexan ein kristallines, wahrscheinlich isotaktisches Polymeres gewinnen (Figur 3)¹⁹. Da es nicht möglich ist, dass eine Hydrierung eine Makromolekel, die

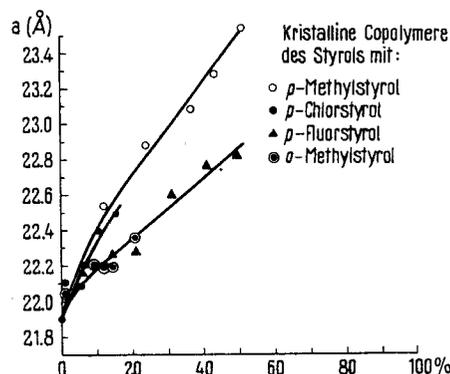


Fig. 2a. Variation der kristallographischen *a*-Konstanten des isotaktischen Polystyrols als Funktion des Gehalts an copolymerisierten Einheiten an verschiedenen substituierten Styrolen. Abszisse Molenbruch an CH₂ = CH-C₆H₄-R.

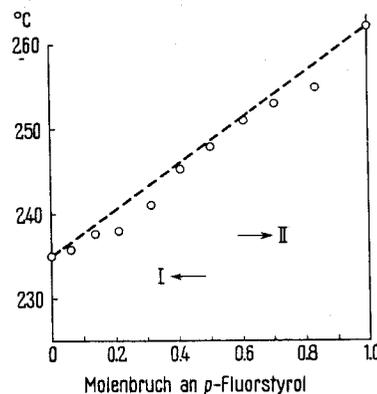


Fig. 2b. Schmelztemperatur der kristallinen Styrol-*p*-fluorstyrol-Copolymeren: (I) Kristallite mit dreizähliger Wendel; (II) Kristallite mit vierzähliger Wendel.

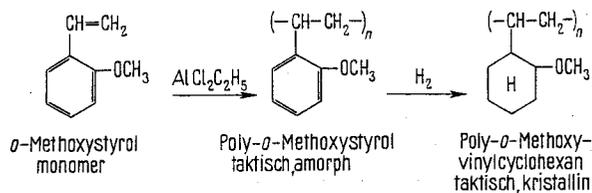
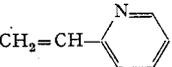
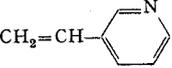
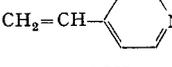
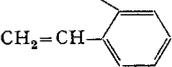
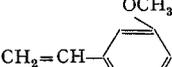
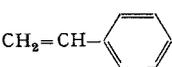
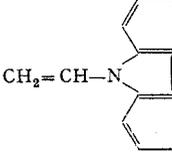


Fig. 3. Stereospezifische Polymerisation und Hydrierung des *o*-Methoxystyrols.

¹⁹ G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI und A. CASALE, Makromol. Chemie 53, 217 (1962).

Tabelle III. Polymere von Monomeren der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, wobei R eine stickstoff- oder sauerstoffhaltige Ringgruppe bedeutet

Monomere	Katalysator		Katalysenmechanismus	Polymere	Literatur
	Zusammensetzung	Phase			
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Toluol	homogen	anionisch	isotaktisch, kristallin	22,23
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Toluol	homogen	anionisch	keine Polymerisation	24
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in Toluol	homogen	anionisch	wahrscheinlich isotaktisch	22
	$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	homogen	kationisch	taktisch, amorph	19
	$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	homogen	kationisch	keine Polymerisation	19
	$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	homogen	kationisch	amorph	19
	$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	homogen	kationisch	taktisch, kristallin	20,21

ursprünglich nicht taktische Struktur besass, taktisch werden lässt, muss man annehmen, dass das Poly-*o*-Methoxystyrol trotz seiner beobachteten Nichtkristallisierbarkeit sterisch regelmässige Struktur hatte.

Erstmals wurde beim Poly-*p*-Chlorstyrol ein solcher Fall eines isotaktischen Polymeren beobachtet, das als solches nicht kristallisierbar ist, das aber bei der dehydrochlorierenden Hydrierung zu einem dem isotaktischen kristallinen Polyvinylcyclohexan entsprechenden Polymeren verwandelt wird¹⁰.

Einen analogen stereospezifischen kationischen Ablauf zeigt auch die Polymerisation des N-Vinylcarbazols^{20,21} mit den obengenannten homogenen Katalysatoren, wobei der saure Stickstoff des Carbazolringes die Funktion des Sauerstoffs des Methoxystyrols übernimmt.

Die homogene stereospezifische Polymerisation von Vinylverbindungen mit stickstoffhaltigen aromatischen Ringen wurde in unserem Institut besonders für den Fall der Vinylpyridine eingehend untersucht^{22,23}. Im Gegensatz zum Vinylcarbazol besitzt der Stickstoff hier basische Natur. Dementsprechend ist der Polymerisationsmechanismus anionisch und die verwendeten Katalysatoren basischer Natur. Im Gegensatz zum 3-Vinylpyridin, das polymerisationsunfreudig ist, liefern das 2- und das 4-Vinylpyridin hochmolekulare Polymere (siehe Tabelle III).

Das 2-Vinylpyridin liefert dabei gut kristallisierbare isotaktische Polymere, während die entstehenden hochschmelzenden Polymeren des 4-Vinylpyridins trotz ihrer taktischen Struktur nur äusserst schwer kristallisierbar sind. Das 3-Vinylpyridin ist wahrscheinlich, ebenso wie das *m*-Methoxystyrol, wegen der ungünstigen Elektronenverteilung der ionischen Polymerisation nur sehr schwer zugänglich²⁴.

2. Stereospezifische Polymerisationen cyclischer Monomere bei denen Ringatome in die Polymerenkette eintreten

a) *Gesättigte Ringe*. Die Polymerisation gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoffe ist bisher noch nicht gelungen. Gesättigte heterocyclische Verbindungen sind dagegen oft unter Ringspaltung polymerisiert worden.

²⁰ G. NATTA, G. MAZZANTI, G. DALL'ASTA und A. CASALE, Ital. Pat. Ann. 13838 (1960).

²¹ O. F. SOLOMON, M. DIMONIE, K. AMBROZH und M. TOMESKU, J. Polymer Sci. 52, 205 (1961).

²² G. NATTA, G. MAZZANTI, G. DALL'ASTA und P. LONGI, Makromol. Chemie 37, 160 (1960).

²³ G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, G. DALL'ASTA und F. BERNARDINI, J. Polymer Sci. 51, 487 (1961).

²⁴ G. NATTA, Semin. Chim. Macrom. CNR, Fond. F. Giordani, Varenna (1961).

Dies gilt insbesondere für Ringverbindungen mit Sauerstoff und Stickstoff als Heteroatom. Obwohl die Polymerisation des Tetrahydrofurans²⁵, der symmetrisch gebaute Prototyp dieser Monomerenklasse, seit langem bekannt ist, sind unsymmetrisch gebaute Monomeren dieser Art, die zu taktischen Polymeren führen können, erst in den letzten Jahren untersucht worden. Sie lassen sich im allgemeinen sowohl mit kationisch als auch mit anionisch wirkenden Katalysatoren polymerisieren.

PRICE²⁶ untersuchte 1955 die Polymerisation des Propylenoxyds mit kationisch als auch mit anionisch wirkenden Katalysatoren (Tabelle IV). Während Ferrichlorid sowohl das optisch aktive Monomere als auch das Racemat zu kristallinen isotaktischen Polymeren polymerisiert, liefert Kaliumhydroxyd nur im Fall des optisch aktiven Monomeren ein analoges kristallines Polymeres, während das Racemat nur amorphe Polymere ergibt. Das Vorzeichen der optischen Aktivität der Monomeren wird dabei auch in den entsprechenden Polymeren wiedergefunden.

Bei der Polymerisation des Propylenoxyds zu isotaktischen Polymeren handelt es sich, ebenso wie bei den Polymerisationen aller Monomere die bereits ein Zentrum optischer Asymmetrie enthalten und das dann in die Polymerenkette eintritt, nicht um eine stereospezifische, sondern um eine stereoselektive Polymerisation. Im Gegensatz zur stereospezifischen Polymerisation, bei der die Konfiguration des eintretenden tertiären Kohlenstoffatoms erst durch den Katalysator bestimmt wird, ist bei der stereoselektiven Polymerisation die Konfiguration des tertiären Kohlenstoffatoms bereits im Monomeren festgelegt, und der Katalysator wählt nur die geeigneten optischen Antipoden aus.

Beim isotaktischen Polypropylenoxyd sind die Eigenschaften des optisch aktiven kristallinen Polymeren genau gleich denen des racemischen kristallinen Polymeren. Dies erklärt sich, aufgrund der von uns durchgeführten Strukturuntersuchung damit²⁷, dass, auch beim racemischen kristallinen Polymeren, nicht nur die einzelnen Polymerenketten lediglich Monomereinheiten mit der gleichen sterischen Konfiguration enthalten, sondern auch einzelne Kristallite ausschliesslich *d*-konfigurierte Ketten und andere Kristallite ausschliesslich *l*-konfigurierte Ketten enthalten.

Es handelt sich also um ein echtes Konglomerat spiegelbildlicher Kristallite im Sinne von PASTEUR.

Auch andere unsymmetrisch gebaute cyclische Äther sind späterhin zu taktischen Polymeren polymerisiert worden, wobei z. T. recht interessante kristalline Polymere erhalten worden sind²⁸⁻³² (Figur 4). Beim 1,2-Butylenoxyd gesellt sich zur Stereoselektivität bezüglich der beiden tertiären C-Atome auch noch die Stereoselektivität hinsichtlich der gegenseitigen Stellung der beiden seitenständigen Methylgruppen (Diastaxie)³².

b) *Ungesättigte Ringkohlenwasserstoffe*. Monomere dieser Art können theoretisch auf zwei verschiedene Weisen polymerisiert werden: entweder durch Öffnung der Doppelbindung unter Bildung gesättigter Cycloalkylenpolymerer oder durch Ringspaltung unter Bildung von Linearpolymeren, die ungesättigte Monomereinheiten enthalten. Eines der wenigen Monomeren, die diesen beiden Polymerisationsarten zugänglich sind, ist das Cyclobuten, dessen Polymerisation wir untersucht haben³³ (Figur 5).

Propylenoxyd	R = H	R' = CH ₃	26
Epi-halogen-hydrin	R = H	R' = F, Cl, Br	28-30
Butadien-monooxyd	R = H	R' = CH=CH ₂	30
Styrolxyd	R = H	R' = C ₆ H ₅	30
Phenylglycidyläther	R = H	R' = CH ₂ -O-C ₆ H ₅	31
1,2-Butylenoxyd <i>cis</i>	R = CH ₃	R' = CH ₃	32
<i>trans</i>			

Fig. 4. Taktische Polymere von cyclischen Äthern (-CHR-CHR'-O-)_n.

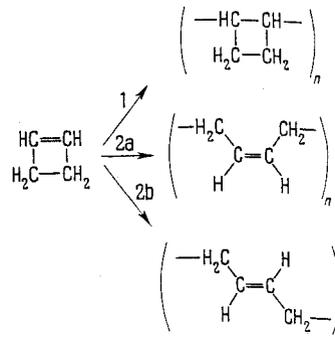


Fig. 5. Möglichkeiten der Polymerisation des Cyclobutens.

Tabelle IV. Polymerisation des Propylenoxyds²⁶

Monomeres	Katalysator	Art des Polymeren
Optisch aktiv	KOH	kristallin, optisch aktiv
Racemat	KOH	amorph, optisch inaktiv
Optisch aktiv	FeCl ₃	kristallin, optisch aktiv
Racemat	FeCl ₃	kristallin, optisch inaktiv

²⁵ H. MEERWEIN, D. R. Pat. 741478 (1939).

²⁶ C. C. PRICE, M. OSGAN, R. E. HUGHES und C. SHAMBELAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 690 (1956).

²⁷ G. NATTA, P. CORRADINI und G. DALL'ASTA, Rend. Accad. Naz. Lincei (8) 20, 408 (1956).

²⁸ J. M. BAGGETT und M. E. PRUITT, Brev. U.S.A. 2871219 (1959).

²⁹ S. ISHIDA, Bull. chem. Soc. Japan 33, 727 (1960).

³⁰ E. J. VANDENBERG, J. Polymer Sci. 47, 486 (1960).

³¹ A. NOSHAY und C. C. PRICE, J. Polymer Sci. 34, 165 (1959).

³² E. J. VANDENBERG, J. Polymer Sci. 47, 489 (1960).

³³ G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, G. NATTA und L. PORRI, Makromol. Chemie 56, 224 (1962).

Bei der Reaktionsweise 1 (Polycyclobutylene) enthält jede cyclische Monomereinheit zwei in die Hauptkette eingegliederte tertiäre Kohlenstoffatome, die Stereoisomerie-Phänomene optischen Typs hervorbringen können. Bei den unter Ringspaltung stattfindenden Reaktionen 2a und 2b bleibt die Doppelbindung erhalten und die auftretende Stereoisomerie ist geometrischen Typs (*cis* oder *trans*).

Der Polymerisationstyp 1 findet speziell bei Verwendung metallorganischer Mischkatalysatoren, hergestellt durch Reaktion von Verbindungen des Vanadiums oder des Chroms mit aluminiumorganischen Verbindungen, statt; der Reaktionsmechanismus ist dabei anionisch-koordiniert. Die dabei erhaltenen Polymeren sind stets kristallin, sowohl bei Verwendung von kolloidal verteilten als auch von löslichen Katalysatoren (Tabelle V). Je nach dem speziell eingesetzten Katalysator erhält man zwei verschiedene Polycyclobutene gemäss Reaktionsschema 1. Die beiden Typen unterscheiden sich nicht nur in den physikalischen Eigenschaften, sondern auch im Röntgenspektrum. Da sie nicht ineinander umwandelbar sind, muss angenommen werden, dass sie sich in der Konfiguration der tertiären C-Atome voneinander unterscheiden. Die gesättigte Ringstruktur der beiden kristallinen Polymeren ist sowohl durch die chemische Stabilität als auch durch Ultrarotspektren und magnetische Kernresonanz sehr wahrscheinlich gemacht³⁴ (Figur 6).

Die unter Ringspaltung stattfindenden Reaktionen 2a und 2b führen stets zu 1,4-Polybutadienen, die völlig frei von 1,2-Verknüpfungen sind. Je nach angewandtem Katalysator kann man Polybutadiene mit vorwiegend 1,4-*cis*- oder solche mit vorwiegend 1,4-*trans*-Struktur gewinnen. Im Gegensatz zum Reaktionstyp 1 findet man den Reaktionstyp 2 insbesondere bei Verwendung von Katalysatorsystemen auf Titanbasis. Dies zeigt welche hohe Spezifität diese verschiedenen Reaktionstypen haben. Die obengenannten Beobachtungen bei der Polymerisation machen es sehr wahrscheinlich, dass die Ringspaltung an der der Doppelbindung benachbarten Einfachbindung erfolgt.

Katalysatoren mit kationischem oder solche mit radikalischem Reaktionsmechanismus verursachen un-

ter analogen Bedingungen keine Polymerisation des Cyclobutens (Tabelle V).

Ein anderer cyclischer ungesättigter Kohlenwasserstoff, der auf zweierlei Art polymerisieren kann, ist das Norbornen³⁵. Bei Öffnung der Doppelbindung erhält man ein Polymeres, das aus verknüpften endocyclischen Ringen aufgebaut ist, während bei der Ringspaltung ein ungesättigtes Polymeres entsteht, in dem alternierend $-\text{CH}=\text{CH}-$ und Cyclopentylengruppen eingebaut sind. Die Struktur dieses letzteren taktischen kristallinen Polymeren ist von Chemikern der Du Pont untersucht worden³⁵. Die reine sterisch regelmässig gebaute kristalline Form des endocyclischen Polymeren 1, die nicht leicht herzustellen ist, konnte erst kürzlich in unserem Institut gewonnen werden³⁶

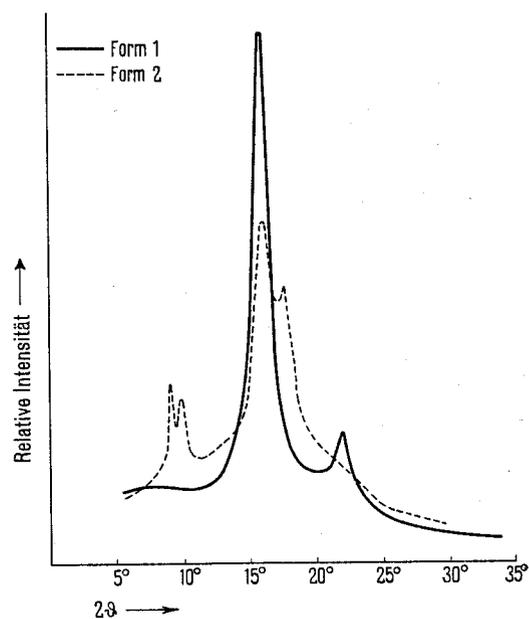


Fig. 6. Röntgenspektren (CuK α -Strahlung; mit Geigerzähler registriert) der zwei kristallinen Formen des Polycyclobutens.

³⁴ G. NATTA et al., im Druck.

³⁵ W. L. TRUETT, D. R. JOHNSON, I. M. ROBINSON und B. A. MONTAGNE, J. Amer. chem. Soc. 82, 2337 (1960).

³⁶ A. VALVASSORI et al., im Druck.

Tabelle V. Stereospezifische Polymerisation des Cyclobutens³³

Katalysator	Polymerisationsmechanismus	Überwiegende Polymerenform
VCl ₄ + Al(<i>n</i> -C ₆ H ₁₃) ₃ in <i>n</i> -Heptan	anionisch-koordiniert	Polycyclobutylener Form I kristallin hochschmelzend
V(acetylacetonat) ₃ + AlCl(C ₂ H ₅) ₂ in Toluol	anionisch-koordiniert	Polycyclobutylener Form II kristallin tiefschmelzend
TiCl ₄ + Al(C ₂ H ₅) ₃ in <i>n</i> -Heptan	anionisch-koordiniert	1,4- <i>cis</i> -Polybutadien amorph
TiCl ₃ + Al(C ₂ H ₅) ₃ in <i>n</i> -Heptan	anionisch-koordiniert	1,4- <i>trans</i> -Polybutadien kristallin
Al(C ₂ H ₅) ₃	anionisch	keine Polymerisation
AlCl(C ₂ H ₅) ₂	Zwischenstellung	keine Polymerisation
AlCl ₂ C ₂ H ₅	kationisch	keine Polymerisation
CuCl ₂ + Al(C ₂ H ₅) ₃	radikalisch	keine Polymerisation

(siehe hierzu die Figur 7). Die Kristallstruktur beider Polymerer ist bisher noch nicht aufgeklärt worden und somit auch nicht die Konfiguration der tertiären C-Atome.

Cycloolefine vom Cyclopenten aufwärts, d. h. solche die nur geringe oder gar keine Ringspannung aufweisen, haben sich bisher als sehr reaktionsträge bei Homopolymerisationen gezeigt. Es sind bisher in der Literatur praktisch kaum Arbeiten über Homopolymere, weder durch Öffnung der Doppelbindung noch durch Ringspaltung erzeugt, bekannt geworden. Dies dürfte wahrscheinlich durch sterische Hinderung hervorgerufen sein^{37,38}. Es ist jedoch möglich, kristalline isotaktische alternierte Copolymere bestimmter Cycloolefine mit dem sterisch sehr ungehinderten Äthylen zu gewinnen. Da die Reaktivität des Äthylens dabei sehr viel höher ist als die des Cycloolefins, muss man das letztere in hohem Überschuss verwenden, um alternierte Copolymere zu erhalten. Das alternierte Copolymer stellt dabei die Grenzzusammensetzung dar, was beweist, dass keine direkte Verknüpfung zwischen Cycloalkyleinheiten stattfindet. Das Anwachsen einer Cycloalkyleinheit verlangt also stets das Vorliegen einer Äthyleneinheit am wachsenden Kettenende. Die sowohl mit Cyclopenten als auch mit Cyclohepten erhaltenen alternierten kristallinen Copolymeren besitzen erythro-diisotaktische Struktur³⁹, die durch konstante *cis*-Öffnung des Ringes und konstante Präsentation des Cycloolefins in bezug auf die wachsende Kette⁴⁰ zustande kommt (Figur 8):

Die vier Kettentypen, die bei ditaktischen Polymeren vorkommen können, sind in Figur 9 angegeben.

Cyclohexen und *cis*-Cycloocten zeigen, unter Bedingungen analog denen beim Cyclopenten und beim

Cyclohepten angewandten, eine wesentlich geringere Neigung, mit Äthylen zu copolymerisieren. Es ist daher auch sehr schwer Copolymerisatfraktionen mit der Zusammensetzung von alternierten Copolymeren aus diesen zu erhalten. Ausserdem haben sich solche Copolymerenfraktionen bei diesen Cycloolefinen mit gerader Anzahl von C-Atomen im Ring bisher stets als amorph erwiesen (Tabelle VI).

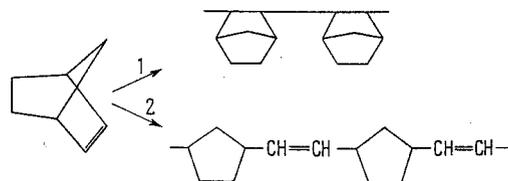


Fig. 7. Möglichkeiten der Polymerisation des Norbornens.

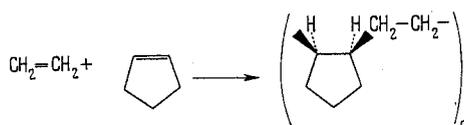


Fig. 8. Schematische Darstellung der Bildung des alternierten Cyclopenten-Äthylen-Copolymeren unter *cis*-Öffnung der Ring-Doppelbindung.

³⁷ G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI und A. ZAMBELLI, Makromol. Chemie 54, 95 (1962).

³⁸ G. NATTA, G. DALL'ASTA und G. MAZZANTI, Chim. Ind. (Milano) 44, 1212 (1962).

³⁹ G. NATTA, P. CORRADINI, P. GANIS, I. W. BASSI und G. ALLEGRA, Chim. Ind. (Milano) 44, 532 (1962).

⁴⁰ G. NATTA, M. PERALDO, M. FARINA und G. BRESSAN, Makromol. Chemie 55, 139 (1962).

Tabelle VI. Homopolymere und Äthylen-Copolymere von Olefinen mit innerer Doppelbindung erhalten mittels anionisch-koordinierter Polymerisation mit Katalysatoren aus Vanadiumsalzen und Al-organischen Verbindungen

Monomere	Phase	Struktur des Homopolymeren	Äthylen-Copolymere	
			Relative Copolymerengeschw.	Struktur der Copolymeren mit 50 Mol% Äthylen
<i>cis</i> -Buten-2	heterogen homogen	keine Polymerisation keine Polymerisation	niedrig niedrig	alternierend kristallin alternierend amorph
<i>trans</i> -Buten-2	heterogen homogen	keine Polymerisation keine Polymerisation	sehr niedrig sehr niedrig	amorph —
Cyclobuten	heterogen homogen	Polycyclobutylamer-2 Polycyclobutylamer-2	sehr hoch sehr hoch	«random» amorph «random» amorph
Cyclopenten	heterogen homogen	keine Polymerisation keine Polymerisation	niedrig niedrig	alternierend kristallin alternierend kristallin
Cyclohexen	heterogen homogen	keine Polymerisation keine Polymerisation	sehr niedrig sehr niedrig	— —
Cyclohepten	heterogen homogen	keine Polymerisation keine Polymerisation	niedrig niedrig	alternierend kristallin alternierend kristallin
<i>cis</i> -Cycloocten	heterogen homogen	keine Polymerisation keine Polymerisation	sehr niedrig sehr niedrig	— amorph

Das verschiedenartige Verhalten von Cycloolefinen mit ungerader Zahl von C-Atomen im Ring und solchen mit gerader Zahl von Ringkohlenstoffatomen ist von uns kürzlich auf geometrische Ursachen, die mit der stabilsten Konformation der einzelnen Cycloolefine beim Wachstumsschritt der Copolymerisation mit Äthylen zusammenhängen, zurückgeführt worden⁴¹. Cyclopenten und Cyclohepten zeigen nämlich in der thermodynamisch wahrscheinlich am stabilsten Form (Figur 10) eine Symmetrieebene normal zur Doppelbindung. Ausserdem sind die Oberflächen zu beiden Seiten der die Ringatome 1-4 durchquerenden Ebene ungleich. Eine der beiden Ringoberflächen ist dabei frei von sperrigen Methylengruppen, was eine konstante *cis*-Öffnung der Doppelbindung erleichtern müsste (Figur 11). Cyclohexen und *cis*-Cycloocten haben dagegen wahrscheinlich eine Konformation mit binärer Achse, bei denen beide Ringoberflächen völlig äquivalent sind und durch herausragende Methylengruppen versperrt werden. Dies würde nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen, sondern auch vier verschiedene Arten der Öffnung der Doppelbindung zulassen (2 *cis* und 2 *trans*) (Figur 12), von denen keine gegenüber den anderen in entscheidender Weise begünstigt zu sein scheint. Dies würde das Fehlen der Stereospezifität bei der Copolymerisation von Cyclohexen und *cis*-Cycloocten erklären.

Bei den Copolymeren der Cycloolefine mit Äthylen findet man, im Fall des Cyclopentens und des Cycloheptens, stets kristalline isotaktische Produkte, unabhängig davon ob man kolloidal verteilte oder lösliche Katalysatoren zur Polymerisation verwendet. Der sterisch lenkende Einfluss der Katalysatoroberfläche ist also hier nicht notwendig, um eine stereospezifische Polymerisation zu isotaktischen Polymeren zu erreichen. Geometrische Gegebenheiten am Ring der monomeren Cycloolefine können daher die lenkende Rolle der Katalysatoroberfläche übernehmen. Das *cis*-Buten-2, das auch ein Olefin mit innerer Doppelbin-

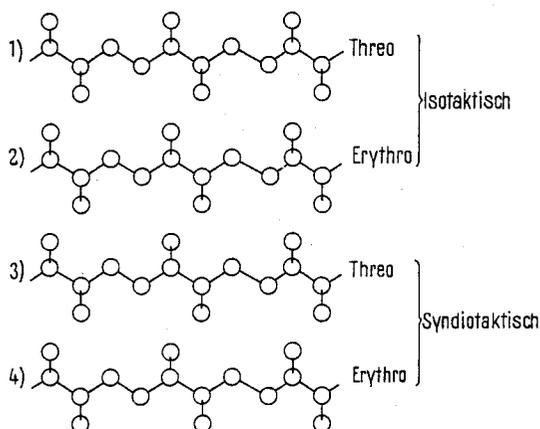


Fig. 9. Mögliche Konfigurationen des alternierten Äthylen/*cis*-Buten-2-Copolymeren.

dung ist, bildet dagegen nur in Anwesenheit heterogener Katalysatoren kristalline erythro-diisotaktische Copolymeren mit Äthylen^{42,43}.

(c) *Ungesättigte heterocyclische Ringe*. Das einzige Monomere dieser Art, dessen stereospezifische Polymerisation eingehend untersucht wurde, ist das Benzofuran⁴⁴⁻⁴⁶. Es liefert höchstwahrscheinlich taktische,

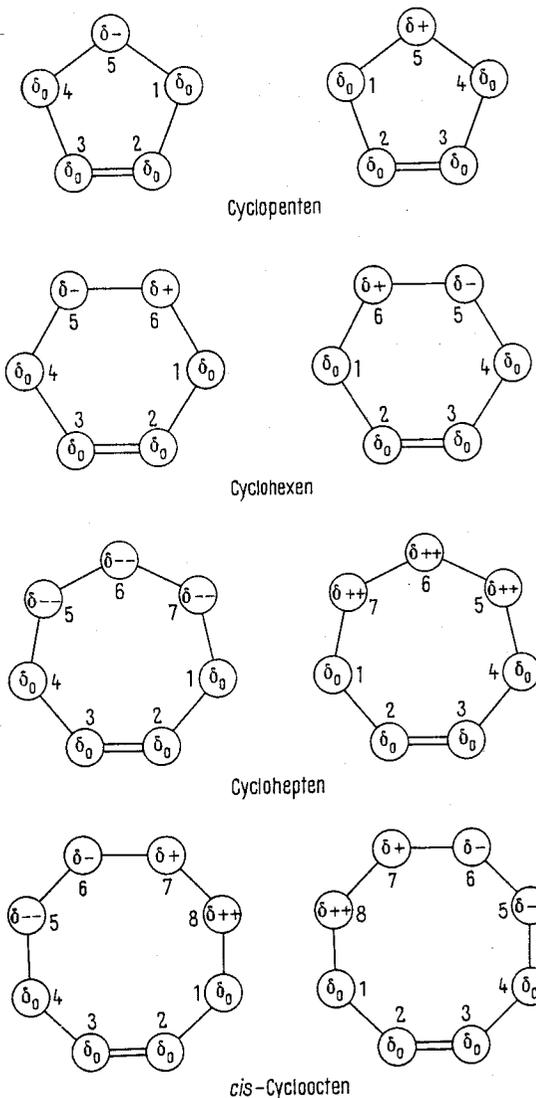


Fig. 10. Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten und *cis*-Cycloocten in ihren thermodynamisch wahrscheinlichsten Konformationen. Von jedem Cycloolefin sind beide Ringseiten schematisch dargestellt. Die in der Ebene der Doppelbindung liegenden 4 coplanaren Kohlenstoffatome (1-4) sind mit δ_0 , die oberhalb dieser Ebene liegenden mit $\delta+$ (bzw. $\delta++$), die unterhalb dieser Ebene liegenden mit $\delta-$ (bzw. $\delta---$) bezeichnet.

- ⁴¹ G. DALL'ASTA und G. MAZZANTI, Makromol. Chemie 61, 178 (1963).
⁴² G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, I. PASQUON, A. VALVASSORI und A. ZAMBELLI, J. Amer. chem. Soc. 83, 3343 (1961).
⁴³ G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI und F. CIAMPPELLI, Kolloid-Z. 182, 50 (1962).
⁴⁴ G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO und G. BRESSAN, Chim. Ind. (Milano) 43, 161 (1961).
⁴⁵ G. NATTA, M. FARINA, M. PERALDO und G. BRESSAN, Makromol. Chemie 43, 68 (1961).
⁴⁶ M. FARINA und G. BRESSAN, Makromol. Chemie 61, 79 (1963).

aber amorphe Polymere der in Figur 13 gezeigten Struktur. Die Taktizität dieser amorphen Polybenzofurane ergibt sich aufgrund der hohen optischen Aktivität der durch asymmetrische Synthese mittels bestimmter optisch aktiver Katalysatoren gewonnenen Produkte. Eine hohe optische Aktivität erfordert näm-

lich das Vorliegen eines hohen Überschusses an der einen der zwei möglichen enantiomorphen Konfigurationen der Monomereinheiten in den Polymerenketten. Das Fehlen von Kristallinität ist wahrscheinlich auf die Sperrigkeit der Monomereinheiten zurückzuführen.

Die optische Aktivität des Polybenzofurans ist auf einen besonderen, bisher noch nicht bekannten Strukturtyp eines sich asymmetrisch verhaltenden Kohlenstoffatoms zurückzuführen. Dieses Atom ist nicht an vier chemisch oder strukturell verschiedene Gruppen gebunden, sondern zwei an sich identische Substituenten werden erst verschieden, je nachdem sie am heterocyclischen Ring teilnehmen, in dem auch das betrachtete C-Atom enthalten ist oder nicht⁴⁴ (Figur 13).

Zum Unterschied von anderen asymmetrischen Synthesen taktischer Polymerer wird beim Benzofuran die optische Aktivität nicht durch asymmetrische Induktion einer asymmetrischen, an die Kette gebundenen und vom Katalysator stammenden Endgruppe hervorgerufen, sondern durch die Anwesenheit eines optisch aktiven komplexen Gegenions. Durch asymmetrische Endgruppen induzierte asymmetrische Synthesen aus optisch nicht aktiven Monomeren sind im Fall der Polysorbate⁴⁷ und des 1,4-*trans*-Polypiperylens⁴⁸ bei anionischem Reaktionsmechanismus bekannt geworden.

Beim kationisch polymerisierenden Polybenzofuran besteht der Katalysator für die asymmetrische Synthese aus einem Komplex zwischen $AlCl_3$ und optisch aktivem Phenylalanin, der nicht in die wachsende Kette eingebaut wird, sondern als Gegenion wirkt.

Ein besonders interessantes Phänomen bei der Polymerisation des Benzofurans ist die autokatalytische Wirkung, die das vorgebildete Polymere auf das sich neu bildende Polymere ausübt⁴⁹. Wie in Tabelle VII gezeigt ist, steigt die optische Aktivität des gebildeten Polymeren von einem Anfangswert von $[\alpha]_D = 25-30^\circ$ während der Polymerisation bis zu einem ziemlich konstanten Endwert an. Das Vorzeichen der optischen

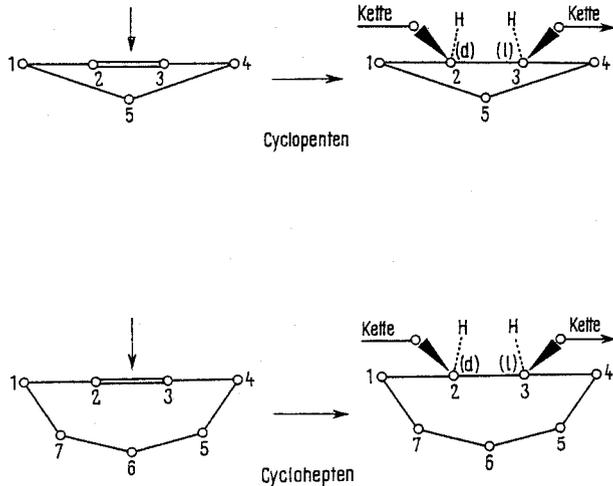


Fig. 11. Schematische Darstellung der *cis*-Öffnung der Doppelbindung bei Cycloolefinen mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen im Ring (Projektion auf eine Ebene senkrecht zur Ebene der C-C-Doppelbindung).

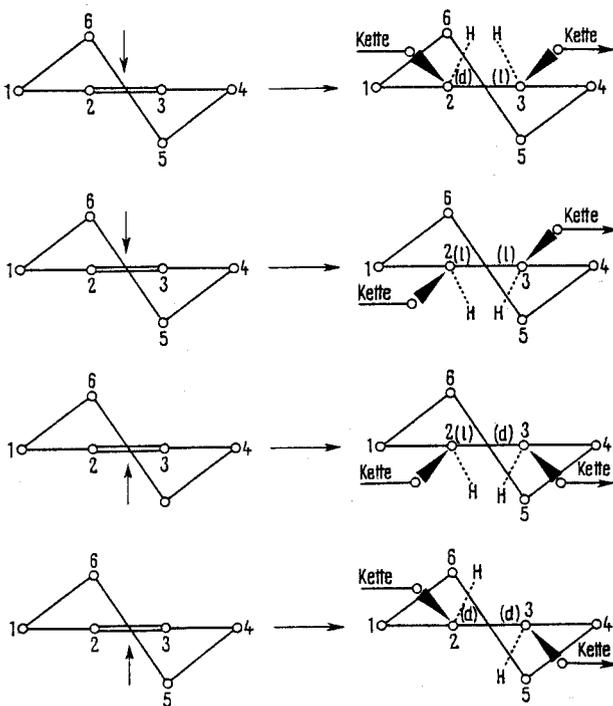


Fig. 12. Schematische Darstellung der Möglichkeiten der Öffnung der Doppelbindung beim Cyclohexen (Projektion auf eine Ebene senkrecht zur Ebene der C-C-Doppelbindung).

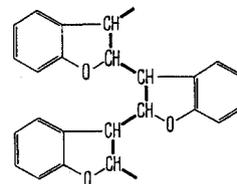


Fig. 13. Struktur des Polybenzofurans.

⁴⁷ G. NATTA, M. FARINA, M. DONATI und M. PERALDO, *Chim. Ind. (Milano)* 42, 1363 (1960). - G. NATTA, M. FARINA und M. DONATI, *Makromol. Chem.* 43, 251 (1961).

⁴⁸ G. NATTA, L. PORRI, A. CARONARO und G. LUGLI, *Chim. Ind. (Milano)* 43, 529 (1961).

⁴⁹ G. NATTA, M. FARINA und G. BRESSAN, im Druck.

Aktivität des gebildeten Polymeren hängt dagegen nur vom Zeichen der im Katalysator vorliegenden Lewisbase (Phenylalanin) ab. Hat man zu Beginn der Polymerisation bereits eine kleine Menge an vorgebildetem optisch aktivem Polybenzofuran vorliegen, so ist der Drehwert des sich bildenden Polymeren von Anfang an stets gleich dem konstanten Enddrehwert von $[\alpha]_D = 85-90^\circ$. Der Drehwert ist positiv, wenn das eingesetzte Phenylalanin einen positiven Drehwert hatte, aber unabhängig vom Vorzeichen des vorgelegten Polymeren (Tabelle VIII).

Tabelle VII. Asymmetrische Polymerisation des Benzofurans

Messreihe	w	$[\alpha]$	$[\eta]$
A	1,48	31,0	0,85
	2,30	46,7	0,98
	2,72	52,7	1,05
B	1,22	50,2	0,40
	4,60	76,3	0,57

w = g Polymeres/mMol Phenylalanin
 $[\alpha]$ = spezifischer Rotationswert in Toluol bei Raumtemperatur in Natriumlicht
 $[\eta]$ = Intrinsic-Viskosität in Toluol bei 30°C ($100\text{ cm}^3/\text{g}$)

Tabelle VIII. Asymmetrische Polymerisation des Benzofurans in Gegenwart von vorgebildetem Polymerem (in Toluol bei -75°C ; Katalysator $\text{AlCl}_3/(+)\beta$ -Phenylalanin)

Messreihe	$[\alpha]_v$	$[\eta]$	$[\alpha]_t$	$[\alpha]_g$
1	+75,3	2,02	+79,5	+83,5
		2,88	+83,0	+87,0
2	-76,3	1,73	-10,1	+81,0
		2,16	+ 4,5	+74,5
3	0 (Racemat)	1,65	+35,0	+87,5

$[\alpha]$ spezifischer Rotationswert in Toluol bei Zimmertemperatur in Natriumlicht; die Indices v , t und g beziehen sich auf «vorgebildetes», auf das «totale» und auf das während der Polymerisation «gebildete» Polybenzofuran.
 $[\eta]$ g «Totalpolymeres»/g «vorgebildetes Polymeres».

Dieses autokatalytische Verhalten wurde den polaren Gruppen des vorgelegten Polymeren, die als Lewisbasen wirken und chemisch einen Teil des AlCl_3 binden, zugeschrieben. Aus dem Gleichgewicht zwischen AlCl_3 und Phenylalanin einerseits und dem daraus entstehenden Komplex andererseits würde daher überschüssiges AlCl_3 , das als solches nicht zur asymmetrischen Synthese beiträgt, aber polymerisierend wirkt, entzogen und an das fertige Polymere gebunden. Die autokatalytische Wirkung wäre daher nicht direkt sterischer, sondern chemischer Natur. Diese Hypothese wird durch die Tatsache gestützt, dass der Zusatz von vorgebildetem Polybenzofuran die katalytische Aktivität des Katalysators herabsetzt, aber die Ausbeute der asymmetrischen Synthese erhöht.

Das Studium der autokatalytischen Phänomene bei der asymmetrischen Synthese von anderen Polymeren ist z.Z. Gegenstand weiterer Untersuchungen in unserem Institut wegen des Interesses, die diese Phänomene für die Interpretierung bestimmter asymmetrischer Synthesen der Natur und des Ursprungs der optischen Aktivität der lebenden Materie haben können. Eine wirklich autokatalytische asymmetrische Synthese könnte nämlich die Bildung optisch aktiver Substanzen mit hoher Ausbeute, ausgehend von einem zufälligen Ereignis, das zur Bildung eines einzelnen oder einiger weniger Molekeln mit der gleichen sterischen Konfiguration geführt hätte, auf Grund einer autokatalytischen Wirkung auf die Konfiguration der nachfolgenden Molekeln erklären.

Summary. Cyclic monomers polymerizable stereospecifically can be divided into two classes: monomers in which the polymerizable double bond is situated outside the ring and those in which the polymerizable group is in the ring itself.

For the first group it is shown how the ring and its substituents influence the rate, stereospecificity and the polymerization mechanism as well as the crystallizability and the crystalline structure of the tactic polymers formed.

With regard to the 2nd group the possible polymerization mechanisms are indicated that can on the whole occur through cleavage of the ring or opening of the double bond, for numerous typical representatives of this class of monomers and the criteria are explained on which stereospecificity depends.